

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002212291 A**

(43) Date of publication of application: **31.07.02**

(51) Int. Cl.

C08G 73/18
B01D 71/62
B01D 71/82
C08J 5/22
H01B 1/06
H01M 8/02
// C08L 79:04

(21) Application number: **2001101021**

(22) Date of filing: **30.03.01**

(30) Priority: **15.11.00 JP 2000348327**

(71) Applicant: **TOYOBO CO LTD**

(72) Inventor: **SAKAGUCHI YOSHIMITSU**
KITAMURA KOTA
NAKAO JUNKO
HAMAMOTO SHIRO
TATEMORI HIROSHI
TAKASE SATOSHI

(54) **SULFONIC ACID- OR PHOSPHONIC
ACID-CONTAINING POLYIMIDAZOLE AND
MOLDED PRODUCT THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymeric material usable as a polyelectrolyte improved in ion conductivity and processability by incorporating a sulfonic group or a phosphonic group into a polyimidazole polymer having excellent properties such as heat resistance and mechanical characteristics so as to increase the solubility in N-methyl-2-pyrrolidone.

SOLUTION: The polymeric material, serving as a

polyelectrolyte excellent not only in processability, persistent durability, heat resistance, solvent resistance and mechanical characteristics but also in ion conductivity, is obtained by synthesizing a sulfonic or phosphonic group-containing polyimidazole compound having a solubility in N-methyl-2-pyrrolidone of at least 5 wt.% and a logarithmic viscosity measured in a concentrated sulfuric acid of at least 0.25, and in the case that plural repeating units are contained in the polyimidazole compound, they are bonded mainly randomly and/or alternately.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-212291

(P2002-212291A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002. 7. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 G 73/18		C 0 8 G 73/18	4 D 0 0 6
B 0 1 D 71/62		B 0 1 D 71/62	4 F 0 7 1
71/82		71/82	4 J 0 4 3
C 0 8 J 5/22	C E Z	C 0 8 J 5/22	C E Z 5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 H 0 2 6
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-101021 (P2001-101021)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)

(31) 優先権主張番号 特願2000-348327 (P2000-348327)

(32) 優先日 平成12年11月15日 (2000. 11. 15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 坂口 佳充

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 北村 幸太

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中尾 淳子

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン酸またはホスホン酸含有ポリイミダゾール化合物およびその成型物

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、機械特性など優れた性質を持つポリイミダゾール系ポリマーにN-メチル-2-ピロリドンへの溶解性を引き出す形でスルホン酸基またはホスホン酸基を導入することにより、イオン伝導性、加工性にも優れた高分子電解質となりうる高分子材料を得る。

【解決手段】 N-メチル-2-ピロリドンへの溶解度が5wt%以上であり、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25以上であり、繰り返し単位が複数の場合主としてランダムおよび/または交互的に結合していることを特徴とするスルホン酸基またはホスホン酸基含有ポリイミダゾール化合物を合成することにより加工性、耐久安定性、耐熱性、耐溶剤性、機械特性だけでなくイオン伝導性、加工性、にも優れた高分子電解質となりうる高分子材料を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 N-メチル-2-ピロリドンへの溶解度が5wt%以上であり、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25以上であり、繰り返し単位が複数の場合主としてランダムおよび/または交互的に結合していることを特徴とするスルホン酸基またはホスホン酸基含有ポリイミダゾール化合物。

【請求項2】 請求項1に記載の化合物を主成分とすることを特徴とする成形物。

【請求項3】 請求項1乃至2のいずれかに記載の化合物を主成分とすることを特徴とする膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質膜として有用なスルホン酸基またはホスホン酸基含有ポリイミダゾール系樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液体電解質のかわりに高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解槽や燃料電池をあげることができる。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜としてプロトン導電率とともに化学的、熱的、電気化学的および力学的に十分安定なものでなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとしては、主に米デュボン社製の「ナフィオン（登録商標）」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、100℃を越える条件で運転しようすると、膜の含水率が急激に落ちるほか、膜の軟化も顕著となる。このため、将来が期待されるメタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下がおり、十分な性能を発揮することはできない。また、現在主に検討されている水素を燃料として80℃付近で運転する燃料電池においても、膜のコストが高すぎるのが燃料電池技術の確立の障害として指摘されている。

【0003】このような欠点を克服するため、芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入した高分子電解質膜が種々検討されている。例えば、ポリアリーールエーテルスルホンをスルホン化したもの（*Journal of Membrane Science*, 83, 211(1993)）、ポリエーテルエーテルケトン（特開平6-93114）、スルホン化ポリスチレン等である。しかしながら、ポリマーを原料として芳香環上に導入されたスルホン酸基は酸または熱により脱スルホン酸反応が起こりやすく、燃料電池用電解質膜として使用するには耐久性が十分であるとは言えない。

【0004】高耐熱、高耐久性のポリマーとしてはポリイミダゾールなどの芳香族ポリアゾール系のポリマーが知られており、これらのポリマーにホスホン酸基やスルホン酸基を導入して上記目的に利用することが考えられ

る。このようなポリマー構造として、スルホン酸を含有したポリベンズイミダゾールについては、Unoらの*J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 15, 1309(1977)における3, 3'-ジアミノベンジジンと3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸または4, 6-ジカルボキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸から合成するものが、USP-5312895では1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラミンと2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸を主成分として合成するものが報告されている。後者の報告で述べられているポリマーは、ジメチルスルホキシドへの溶解性が示されているが、前者の報告で述べられているポリマーはジメチルスルホキシドには部分的には溶解するものの、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）には溶解しない。このように、スルホン酸を含有したポリマーであっても、その溶解性はポリマーごとに異なっており、明確な傾向はとらえられていなかった。また、これらの報告では、電解質膜用途などスルホン酸基が持つ電気化学的特性について顧みられることはなかった。これらの物は、耐熱性、耐溶剤性、機械的特性とイオン伝導特性を両立させるとともに、さらに加工性をも考慮した分子設計は行われておらず、高分子電解質膜などには使用するには少なくともいずれかの特性に劣るものであった。

【0005】一方、ホスホン酸含有の芳香族ポリマーについても、高分子電解質の観点から着目したものはあまりみられない。わずかな例として、USP5,498,784号において4, 4'-(2, 2, 2-トリフルオロ-1, 1-(トリフルオロメチル)エチリデン)ビス(2-アミノフェノール)からなるポリベンズオキサゾールにおいて、ジカルボン酸成分の5%~50%を3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸とするポリマーが報告されている。このポリマーは溶解性が良いことと複合材料としての可能性が着目されているが、電池用途の高分子電解質としては考慮されることはなかった。実際、このポリマーはアルコール溶解性が特徴であり、メタノールを燃料とする燃料電池用の電解質膜として使用することに適さないことは明白である。また、イオン伝導性も低い値しか示さない。他に、特開平11-286545号では、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸を始めとする含リンポリアミド共重合体が報告されているが、これもその耐熱性に着目した性質しか調べられていない。このポリマーは燃料電池として使用される酸性化条件では、加水分解が起こり電解質膜として使用することはできない。

【0006】上記電解質膜においては、基本的な特性である、耐久安定性、耐熱性、耐溶剤性、耐久安定性、機械特性とともにイオン伝導性に優れた材料が検討されているが、これに加えて加工性に優れているかどうか、工業レベルでの生産を考えた場合に重要なポイントとなる。これらのことから芳香族ポリマーにスルホン酸基やホスホン酸基を導入した従来技術を振り返ると、いずれ

も十分な素材が提供されているとは言えない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性、機械特性など優れた性質を持つポリイミダゾール系ポリマーにNMPへの溶解性を引き出す形でスルホン酸基またはホスホン酸基を導入することにより、加工性、耐久安定性、耐熱性、耐溶剤性、耐久安定性、機械特性とともにイオン伝導性にも優れた高分子電解質となりうる高分子材料を得ることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、スルホン酸基またはホスホン酸基を含有しながらNMPへの溶解性を示す特定のポリイミダゾール類において、優れた加工性、耐久安定性、耐熱性、耐溶剤性、機械特性とイオン伝導性を示す高分子電解質を得るに至った。

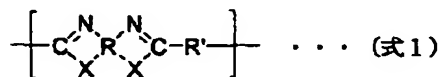
【0009】すなわち本発明は、NMPへの溶解度が5wt%以上であり、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25以上であり、繰返し単位が複数の場合主としてランダムおよび/または交互的に結合していることを特徴とするスルホン酸基またはホスホン酸基含有ポリイミダゾール化合物である。本発明の成型物とは、高分子化合物の成形方法と同様に処理して得られるものである。即ち重合溶液又は単離したポリマーから押し出し、紡糸、圧延、キャストなどの任意の方法で繊維やフィルムに成形したものである。本発明はこれらの化合物を主成分とすることを特徴とする成形物であり、繊維、フィルム、シート状物などに加工することができ、特に膜にすることにより、特に効果的な性能が発揮される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。本発明でいうスルホン酸基またはホスホン酸基含有ポリイミダゾールとは、スルホン酸基またはホスホン酸基を含有する芳香族系のポリイミダゾール類およびそれらが混在する組成物や共重合体をさす。一般的には下記式のような繰返し単位構造で示すことができる。

【0011】

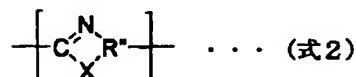
【化1】



(但し、一般式1において、Rはイミダゾール環を形成できる4価の芳香族基を示す。R'は二価の芳香族基、脂肪族基または脂環族基を示し、R'のすべてまたは一部にスルホン酸基またはホスホン酸基を有している。R、R'はいずれも単環であっても、複数の芳香環の結合体、あるいは縮合環であってもよく、スルホン酸またはホスホン酸以外の安定な置換基を有していても良い。また、R、R'の芳香環中にN、S、O等が存在するヘテロ環構造を有していてもかまわない)

【0012】また、一般式1とともに下記式で示すような繰返し単位を含んでも良い。

【化2】



(ここでR'はイミダゾール環を形成できる三価の芳香族基を示す。)

【0013】上記一般式1で示す本発明のスルホン酸基またはホスホン酸基含有ポリイミダゾールを合成する経路は特に限定されないが、通常は式中Rで示すイミダゾール環を形成できる4価の芳香族基単位を形成する芳香族テトラミンおよびそれらの誘導体から選ばれる化合物と、R'で示す二価基を形成するジカルボン酸およびその誘導体から選ばれる化合物の反応により合成することができる。その際、使用するジカルボン酸の中にスルホン酸またはホスホン酸を含有するジカルボン酸を使用することで、得られるポリイミダゾール中にスルホン酸またはホスホン酸基を導入することができる。

【0014】芳香族テトラミンの具体例としては、1, 2, 4, 6-テトラアミノベンゼン、3, 3'-ジアミノベンジジン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3, 4-ジアミノフェノキシ)ベンゼン等が挙げられるがこれらに限定されることはない。これらの誘導体の例としては、塩酸、硫酸、リン酸などの酸との塩などをあげることができる。これらの化合物は、同時に複数使用することもできる。これらの芳香族テトラミンは、必要に応じて塩化すず(II)や亜リン酸化合物など公知の酸化防止剤を含んでもよい。

【0015】スルホン酸基含有ジカルボン酸は、芳香族系ジカルボン酸中に1個から4個のスルホン酸基を含有するものを選択することができるが、具体例としては、例えば、2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、4, 6-ジカルボキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジカルボキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸などのスルホン酸含有ジカルボン酸及びこれらの誘導体を挙げることができる。誘導体としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩などをあげることができる。スルホン酸基含有ジカルボン酸の構造は特にこれらに限定されることはない。スルホン酸基含有ジカルボン酸はそれら単独だけでなく、スルホン酸基を含有しないジカルボン酸とともに共重合の形で導入することができる。スルホン酸基を含有するジカルボン酸の純度は特に制限されるものではないが、98%以上が好ましく、99%以上がより好ましい。スルホン酸基を含有するジカルボン酸を原料として重合されたポリイミダ

ゾールは、スルホン酸基を含有しないジカルボン酸を用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、スルホン酸基を含有するジカルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましい。

【0016】ホスホン酸含有ジカルボン酸の具体例としては、例えば、2, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 5-ビスホスホノテレフタル酸、などのホスホン酸含有ジカルボン酸及びこれらの誘導体を挙げることができるが、これらに限定されることはないが、ここに示したようなフェニルホスホン酸型のものが好ましい。ホスホン酸含有ジカルボン酸はそれら単独だけでなく、ホスホン酸を含有しないジカルボン酸とともに共重合の形で導入することができる。ホスホン酸基を含有するジカルボン酸の純度は特に制限されるものではないが、97%以上が好ましく、98%以上がより好ましい。ホスホン酸基を含有するジカルボン酸を原料として重合されたポリイミダゾールは、ホスホン酸基を含有しないジカルボン酸を用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、ホスホン酸基を含有するジカルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましい。

【0017】上記スルホン酸基含有ジカルボン酸またはホスホン酸基含有ジカルボン酸とともに使用できるジカルボン酸例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ターフェニルジカルボン酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等ポリエステル原料として報告されている一般的なジカルボン酸を使用することができ、ここで例示したものに限定されるものではない。スルホン酸基またはホスホン酸基を含有しないジカルボン酸を使用する場合、スルホン酸基含有ジカルボン酸またはホスホン酸基含有ジカルボン酸は得られるポリマーのNMPに対する溶解性を示す範囲で使用されることが前提であるが、全ジカルボン酸中の20モル%以上とすることでスルホン酸やホスホン酸のイオン性基としての効果を明確にすることができる。イオン性基の際だった効果を引き出すためには、50モル%以上であることがさらに好ましい。

【0018】上記一般式2で示すポリイミダゾール単位を導入する経路は特に限定されないが、通常は式中Rで示すアゾール環を形成できる三価の芳香族基単位を形成するオルト位にアミノ基を2個持つ芳香族カルボン酸およびそれらの誘導体から選ばれる化合物の重合により得ることができる。

【0019】これらのスルホン酸基またはホスホン酸基含有ポリイミダゾール化合物を上記モノマー類から合成する手法は、特に限定されないが、J.F. Wolfe, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., Vol. 11, P. 601 (1988)に記載されるようなポリリン

酸を溶媒とする脱水、環化重合により合成することができる。また、ポリリン酸のかわりにメタンスルホン酸/五酸化リン混合溶媒系を用いた同様の機構による重合を適用することもできる。他に、適当な有機溶媒中や混合モノマー融体の反応でポリアミド構造などの前駆体ポリマーとしておき、その後の適当な熱処理などによる環化反応で目的のポリイミダゾール構造に変換する方法なども使用することができる。熱安定性の高いポリマーを合成するには、一般によく使用されるポリリン酸を用いた重合が好ましい。しかしながら、従来報告されているような長時間をかけた重合では、ホスホン酸やスルホン酸含有モノマーを含む系では、得られたポリマーの熱安定性が低下してしまう恐れがある。このため、本発明では、重合時間は個々のモノマーの組み合わせにより最適な時間があるので一概には規定できないが、重合時間を効果的に短くすることが好ましい。このことにより、ホスホン酸基量やスルホン酸基量が多いポリマーも熱安定性の高い状態で得ることができる。これらのホスホン酸基やスルホン酸基含有ポリイミダゾールの分子量は特に限定されるものではないが、1,000~1,000,000であることが好ましい。実質的にはポリマーの分子量は溶液粘度で評価することができ、濃硫酸中で測定した対数粘度が0.25以上であることが好ましい。分子量が低すぎると、水への溶解など成形体から脱落してしまう恐れがある。また、分子量が必要以上に高すぎると成形が困難になるので、溶液粘度は10よりも小さいことが好ましい。また、繰り返す単位が複数の場合主としてランダムおよび/または交互的に結合していることで、高分子電解質膜として安定した性能を示す特徴を持つ。

【0020】本発明のホスホン酸基またはスルホン酸基含有ポリイミダゾール化合物は、重合溶液又は単離したポリマーから押し出し、紡糸、圧延、キャストなど任意の方法で繊維やフィルムに成形することができる。中でも適当な溶媒に溶解した溶液から成形することが好ましい。溶解する溶媒としては、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、NMP、ヘキサメチルホスホンアミドなど非プロトン極性溶媒から適切なものを選ぶことができるがこれらに限定されるものではない。もちろん、本発明のホスホン酸基またはスルホン酸基含有ポリイミダゾールはNMPへの溶解性が高いことを特徴としているので、NMP溶液として使用することも適している。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。また、溶解性を向上させる手段として、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したものを溶媒としてもよい。溶液中のポリマー濃度は0.1~30重量%の範囲であることが好ましい。低すぎると成形性が悪化し、高すぎると加工性が悪化する。

【0021】溶液から成形体を得る方法は公知の方法を用いることができる。例えば加熱、減圧乾燥、ポリマーを溶解する溶媒と混和できるポリマー非溶媒への浸漬などによって、溶媒を除去しホスホン酸基またはスルホン酸基含有ポリイミダゾールの成形体を得ることができる。溶媒が有機溶媒の場合は、加熱又は減圧乾燥で溶媒を留去させることが好ましい。溶媒が強酸の場合には、水、メタノール、アセトンなどに浸漬することが好ましい。この際、必要に応じて他のポリマーと複合された形で繊維やフィルムに成形することもできる。溶解性挙動が類似するポリベンズアゾール系ポリマーと組み合わせると、良好な成形をするのに都合がよい。

【0022】本発明のホスホン酸基またはスルホン酸基含有ポリイミダゾール化合物を主成分とする膜を成形する好ましい方法は、溶液からのキャストである。キャストした溶液から前記のように溶媒を除去してホスホン酸基またはスルホン酸基含有ポリイミダゾールの膜を得ることができる。溶媒の除去は、乾燥により行うことが膜の均一性からは好ましい。また、ポリマーや溶媒の分解や変質をさけるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することが好ましい。キャストする基板には、ガラス板やテフロン（登録商標）板などを用いることができる。溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、10～1000 μ mであることが好ましい。薄すぎると膜としての形態を保てなくなり、厚すぎると不均一な膜ができやすくなる。より好ましくは100～500 μ mである。溶液のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケーション、ドクターブレードなどを用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。例えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空気中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどしてポリマーの凝固速度を調整することができる。本発明の膜は目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には200 μ m以下であることが好ましく、50 μ m以下であることがさらに好ましく、20 μ m以下であることが最も好ましい。

【0023】本発明のスルホン酸基またはホスホン酸基含有ポリイミダゾールポリマーはNMPに5wt%以上で溶解することを特徴としている。ポリアゾール系ポリマーは一般に溶解性が低く、強酸性溶媒にしか溶解しない場合も多い。高分子電解質膜を作る場合、強酸性溶液からの湿式法で膜を作ると、膜構造が不均一になりやす

く、安定した性能を維持する膜を作ることが難しい。一方、本発明のようにNMPを始めとする有機溶媒に可溶性のポリマーは、乾式法で製膜することができ、均質で、長期にわたり安定した膜性能を示す高分子電解質膜が作れる。このため、上で述べてきたようなスルホン酸基やホスホン酸基を含むポリイミダゾール構造に含まれるものであっても、NMPに5wt%以上で溶解しないものでは、本発明の目的を達成することはできない。

【0024】本発明のホスホン酸基またはスルホン酸基含有ポリイミダゾールポリマーはイオン伝導性に優れているため、フィルム、膜状にして燃料電池などのイオン交換膜として使用するのにも適している。さらに、本発明のポリマー構造を主成分にすることにより、本発明のイオン交換膜と電極との接合体を作製するときのバインダー樹脂等の塗料として利用することもできる。

【0025】また、本発明による膜は、耐久性、耐溶剤性、機械的特性に優れている。例えば、耐久性としては熱重量測定における熱分解温度が300℃以上を示すほか熱水中での加水分解による分子量低下が少ない。耐溶剤性では酸性水溶液中や熱水中での膨潤も少なく、機械的特性では膜厚の薄い状態でも膜の取り扱いで破断などの心配がないものである。

【0026】

【実施例】以下本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。なお、各種測定は次のように行った。

イオン伝導性測定：自作測定用プローブ（テフロン製）上で短冊状膜試料の表面に白金線（直径：0.2mm）を押しあて、80℃95%RHの恒温・恒湿オーブン（株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01）中に試料を保持し、白金線間の10KHzにおける交流インピーダンスをSOLARTRON社1250FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離と抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

導電率 [S/cm] = 1 / 膜幅 [cm] × 膜厚 [cm] × 抵抗極間勾配 [Ω /cm]

ポリマー対数粘度：ポリマー粉末を0.5g/dlの濃度で濃硫酸に溶解し、30℃の恒温槽中でオストワルド粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度[$\ln(t_a/t_b)$]/cで評価した（ t_a は試料溶液の落下秒数、 t_b は溶媒のみの落下秒数、cはポリマー濃度）。耐溶剤性評価：沸騰水中に膜を1時間浸漬した際に、膨潤や溶解などで膜の形態が変化しないかを目視で判定した。

耐久性：ポリマー粉末を溶封したアンブル中で100℃の水中に浸漬して3日間放置した。処理前後の粘度測定値の変化から耐久性の評価を行った。

IR測定：分光器にBiorad社FTS-40、顕微鏡にBiorad社UM A-300Aを用いた顕微透過法により測定した。

TGA測定：TGA測定は島津製作所製TGA-50を用い、実質的に塩を形成していないスルホン酸またはホスホン酸含有型ポリマーとなっている試料約5mgについてアルゴン雰囲気下で測定した。昇温は10℃/分で150℃にした後30分保持して試料中の水分を除去し、さらに10℃/分で600℃まで測定した。200℃昇温時点の試料重量を基準にその3%が減量した時点の温度を3%重量減少温度と定義する。

【0027】実施例1

3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン（略号：TAS）1.500g(5.389×10^{-3} mole)、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸モノナトリウム（略号：SIA、純度98%）0.954g(3.557×10^{-3} mole)、テレフタル酸（略号：TPA）0.304g(1.836×10^{-3} mole)、ポリリン酸（五酸化リン含量75%）20.48g、五酸化リン16.41gを重合容器に量り取る。窒素を流し、オイルバス上ゆっくり攪拌しながら100℃まで昇温する。100℃で1時間保持した後、140℃に昇温して1時間、200℃に昇温して4時間重合した。重合終了後放冷し、水を加えて重合物を取り出し、家庭用ミキサーを用いてpH試験紙中性になるまで水洗を繰り返した。得られたポリマーは80℃で終夜減圧乾燥した。ポリマーの対数粘度は、1.31を示した。ポリマーのIRスペクトルを図1に示す。得られたポリマー400mgとNMP4mlを攪拌しながら、オイルバス上で170℃に加熱して溶解させた。ホットプレート上で、ガラス板上に約300μm厚に流延し、NMPを蒸発させた。フィルムをガラス板からはがし、80℃終夜減圧乾燥し、その後アセトン浸漬することで溶媒を除いてイオン伝導性測定用フィルムを作製した。80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.0047S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保った。フィルムを沸騰水中に1時間浸漬したが、形態の変化は認められなかった。また、100℃水中で3日間浸漬処理したあとの対数粘度は1.30であり、処理前との変化は認められなかった。また厚さ10マイクロメートル程度の薄膜を作製し

ても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。TGAにおける3%重量減少開始温度は465℃を示した。

【0028】実施例2

実施例1において、ジカルボン酸成分としてSIAとTPAの混合比を34:66（モル比）に変えて、合計で(5.389×10^{-3} mole)になるようにして仕込む以外は、実施例1と同様に重合および各種測定を行った。ポリマーの対数粘度は1.16、イオン伝導度は0.0029S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保った。フィルムを沸騰水中に1時間浸漬したが、形態の変化は認められなかった。また、100℃水中で3日間浸漬処理したあとの対数粘度は1.11であり、処理前との変化は認められなかった。また厚さ10マイクロメートル程度の薄膜を作製しても、上記の各種評価において膜が壊れることはなかった。TGAにおける3%重量減少開始温度は491℃を示した。

【0029】比較例1

ジカルボン酸成分としてSIAを1.445g(5.389×10^{-3} mole)になるようにして仕込む以外は、実施例1と同様に重合および各種測定を行った。得られたポリマーの対数粘度は、1.99であった。得られたポリマー400mgとNMP4mlを攪拌しながら、オイルバス上で170℃の加熱を続けたが、ポリマーの溶解は進まなかった。TGAにおける3%重量減少開始温度は467℃を示した。

【0030】実施例3

SIAのかわりに2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸モノナトリウム（略号：STA、純度99%）を用い、STAとTPAの混合比を変えて実施例1と同様に評価した。いずれの試料ともNMP溶液から良好なフィルムを作製することができ、イオン伝導度はいずれの試料とも長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。各種測定結果を表1に示す。また、TPA/STA=66/34組成のフィルムのIRスペクトルを図2に示す。

【0031】

【表1】

ポリマー組成(モル比)		対数粘度 (dl/g)	イオン伝導性 [S/cm]	沸騰水浸漬	熱水浸漬後 対数粘度 (dl/g)	TGA重量 減少温度 (℃)
TPA	STA					
0	100	1.37	0.019	変化なし	1.38	465
34	66	1.36	0.014	変化なし	1.29	455
66	34	1.41	0.003	変化なし	1.42	433

【0032】実施例4

SIAのかわりに3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸（略号：DCP、純度98%）を用い、DCPとTPAの混合比を変えて実施例1と同様に評価した。いずれの試料ともNMP溶液から良好なフィルムを作製する

ことができ、イオン伝導度はいずれの試料とも長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。各種測定結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

ポリマー組成(モル比)		対数粘度 (dl/g)	イオン伝導性 [S/cm]	沸騰水浸漬	熱水浸漬後 対数粘度 (dl/g)	TGA重量 減少温度 (℃)
TPA	DCP					
34	66	0.95	0.011	変化なし	0.91	451
66	34	1.23	0.0023	変化なし	1.27	459

【0034】比較例2

ジカルボン酸成分としてDCPを1.326g(5.389×10^{-3} mol)になるようにして仕込む以外は、実施例4と同様にして重合および各種測定を行った。得られたポリマーの対数粘度は、0.92であった。得られたポリマー400mgとNMP4mlを撈拌しながら、オイルバス上で170℃の加熱を続けたが、ポリマーの溶解は進まなかった。TGAにおける3%重量減少開始温度は494℃を示した。

【0035】実施例5

実施例1において、重合時に塩化不飽和(I)をTASに対して1モル%になるように加えてポリマーを得、同様に評価した。ポリマーの対数粘度は1.44dl/gだった。80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.0050S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保つとともに、膜の形態も良好に保たれていた。フィルムを沸騰水中に1時間浸漬したが、形態の変化は認められなかった。また、100℃水中で3日間浸漬処理したあとの対数粘度は1.41であり、処理前との変化は認められなかった。

【0036】比較例3

実施例1においてTASのかわりに3,3'-ジアミノベンジジンを用いてポリマーを合成した。得られたポリマーの対数粘度は1.23を示したが、ポリマーはNMPに溶解せず、評価可能なフィルムを作製することはできなかった。TGAにおける3%重量減少開始温度は469℃を示した。

【0037】比較例4

実施例2において、TASを1.05g(3.773×10^{-3} mol

e)、TPAを0.598g(3.557×10^{-3} mol)として重合した後、重合液をいったん冷却してからさらにTASを0.45g(1.616×10^{-3} mol)、STAを0.491g(1.832×10^{-3} mol)を追加し、TPA/STA=66/34のブロック性共重合体を合成した。得られたポリマーの対数粘度は0.77であり、同様の方法でフィルムを作製することができたが、イオン伝導度は80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.0003S/cmと同一共重合比の実施例2のポリマーに比べ桁小さい値を示した。TGAにおける3%重量減少開始温度は472℃を示した。

【0038】比較例5

実施例1においてTASのかわりに3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン1.510g(5.387×10^{-3} mol)を用いて、類似のポリベンゾオキサゾール系ポリマーを合成した。得られたポリマーの対数粘度は0.44であった。このポリマーを100℃水中で3日間浸漬処理したあとで対数粘度を測定したところ0.19に減少していた。TGAにおける3%重量減少開始温度は393℃を示した。

【0039】比較例6

実施例1においてTASを1.45gとする以外は同様にしてポリマーを合成した。得られたポリマーの対数粘度は0.20であり、製膜したフィルムはろいものであった。

【0040】比較のため、実施例1、2、比較例1、2、実施例5、比較例3、4、5、6の結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

	対数粘度 (dl/g)	イオン伝導性 [S/cm]	沸騰水浸漬	熱水浸漬後 対数粘度 (dl/g)	TGA重量 減少温度 (℃)
実施例1	1.31	0.0047	変化なし	1.30	465
実施例2	1.16	0.0029	変化なし	1.11	491
比較例1	1.99	---	---	1.92	467
比較例2	0.92	---	---	0.92	494
実施例5	1.44	0.0050	変化なし	1.41	
比較例3	1.23	---	---	1.22	469
比較例4	0.77	0.0003	---	0.70	441
比較例5	0.44		膨潤	0.19	393
比較例6	0.20	---			

【0042】

【発明の効果】加工性、耐久安定性、耐熱性、耐溶剤性、機械特性とイオン伝導性に優れた本発明のポリマーにより、燃料電池などの高分子電解質としても際立った

性能を示す材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

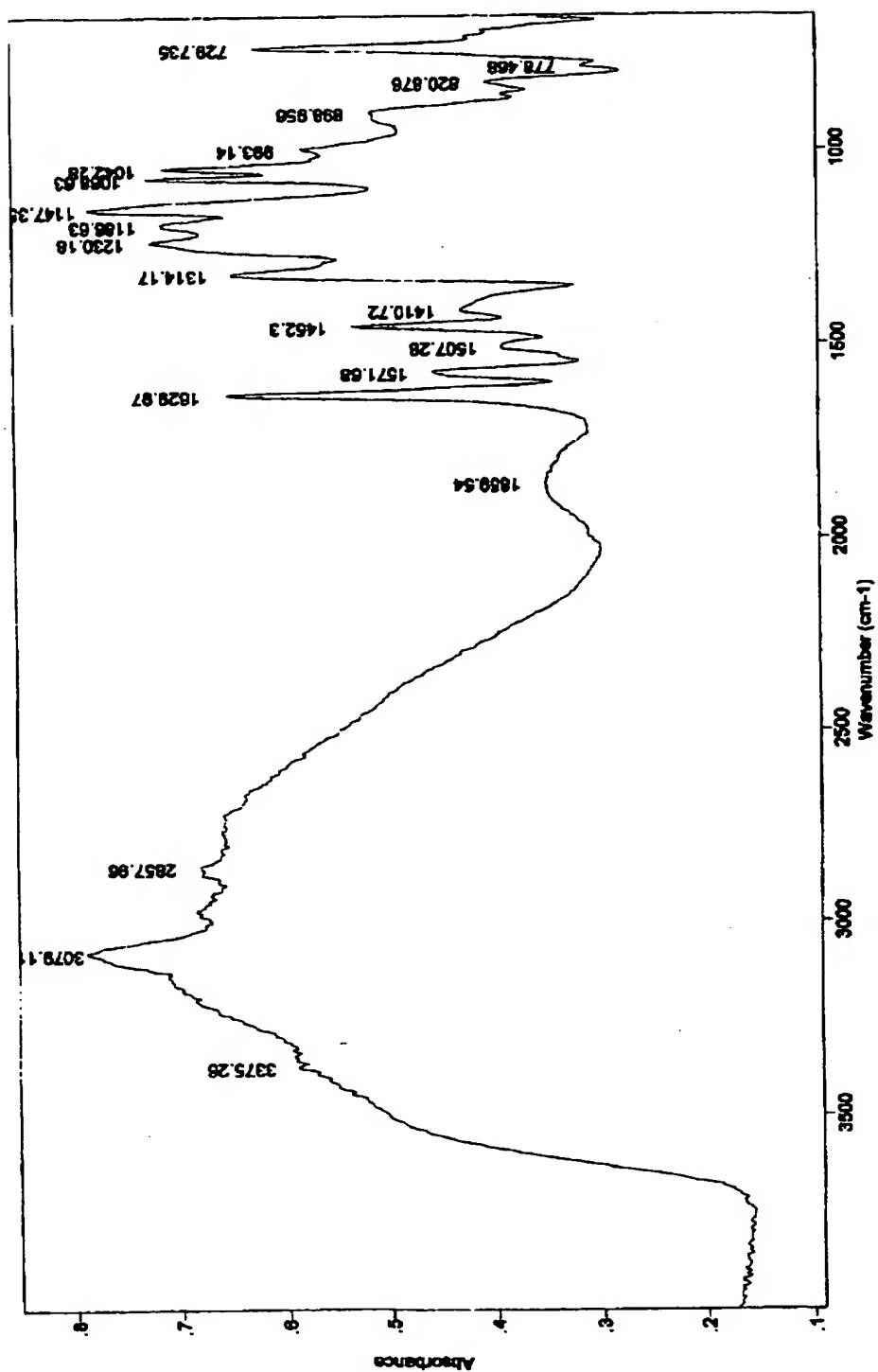
【図1】TASとSIA/TPA(66/34)から合成されたスルホン酸含有ポリベンゾイミダゾールのIR

スペクトル

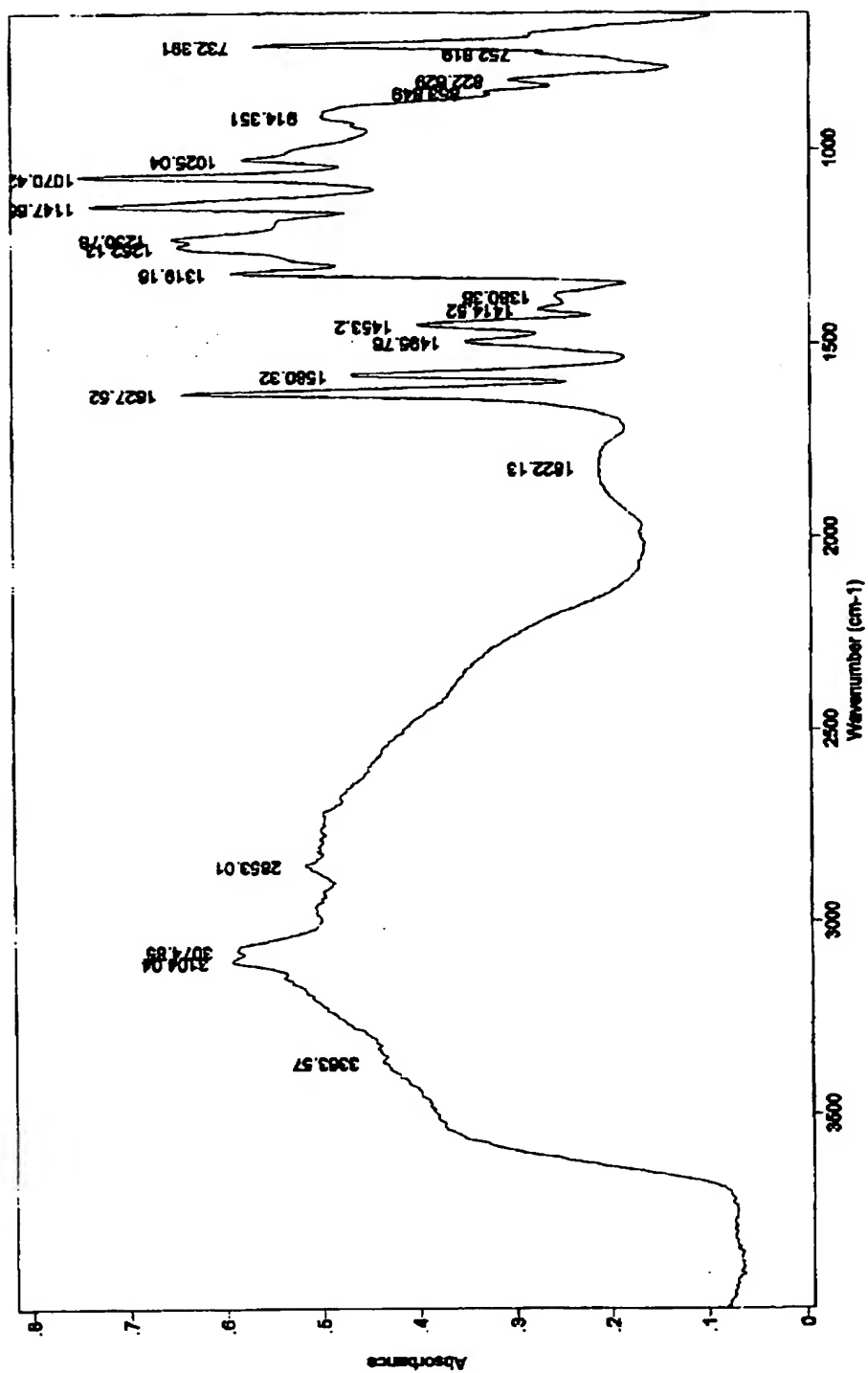
成されたスルホン酸含有ポリベンズイミダゾールによる
フィルムのIRスペクトル

【図2】TASとSTA/TPA (34/66) から合

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
// C 0 8 L 79:04		C 0 8 L 79:04	
(72)発明者 濱本 史朗		F ターム (参考)	4D006 GA41 MA01 MA03 MA12 MA13
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡			MB13 MB15 MB16 MC57X
績株式会社総合研究所内			MC74X NA01 PB70 PC80
(72)発明者 館盛 寛			4F071 AA58 AA88 AF05 AF45 AF57
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡			AH15 FA05 FC01 FD04
績株式会社総合研究所内			4J043 PA02 PA04 PC186 QB41
(72)発明者 高瀬 敏			RA42 SA08 SB01 TA12 TA75
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡			TA79 TB01 UA121 UA122
績株式会社総合研究所内			UA131 UB011 UB061 UB301
			XA11 ZA23 ZB11
			5G301 CA30 CD01
			5H026 AA06 CX04